

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平9-500612

(43) 公表日 平成9年 (1997) 1月21日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	序内整理番号	F I
C 07 C 237/22		9547-4H	C 07 C 237/22
A 61 K 7/00		9271-4C	A 61 K 7/00
C 07 C 231/02		9547-4H	C 07 C 231/02
C 11 D 1/10		9546-4H	C 11 D 1/10
3/33		9546-4H	3/33

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平6-525083	(71) 出願人	シボーダン・ラビロツテ
(86) (22) 出願日	平成6年 (1994) 5月17日		フランス国、セデクス 08、エフ-69356
(85) 翻訳文提出日	平成7年 (1995) 11月17日		リヨン、リュ・ポール・カゼヌーブ 56
(86) 国際出願番号	PCT/FR 94/00582	(72) 発明者	ベルジェ、クリスチャン
(87) 国際公開番号	WO 94/26694		フランス国、エフ-69130 エキュリー、
(87) 国際公開日	平成6年 (1994) 11月24日		シュマン・ドウ・シェリエ・ブラーンシュ 8
(31) 優先権主張番号	93/05906	(72) 発明者	ガコン、ポール
(32) 優先日	1993年5月17日		フランス国、エフ-69160 タッシン、リ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		ユ・バルテルミー・ティモニエ 21
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), JP, US	(74) 代理人	弁理士 鈴江 武彦 (外3名)

## (54) 【発明の名称】 N-アシル化アミノ酸混合物の製造方法

## (57) 【要約】

カルボキシル官能基がフリー又は塩にされているN-アシル化アミノ酸の混合物の製造方法であって、a) 所望のタンパク質を形成するアミノ成分をそれぞれ選定し、該アミノ酸が単独の形態であり、b) 工程a) で選定されたアミノ酸が混合され、c) 工程b) で製造された混合物のアミノ酸がN-アシル化され、及び場合に応じてd) N-アシル化アミノ酸のN-アシル化官能基が塩にされる工程を含む方法。

## 【特許請求の範囲】

1. カルボキシル官能基がフリー又は塩に置かれたN-アシル化アミノ/酸の混合物の製造方法であって、以下の工程:

- a) 製造されたタンパク質の成分であるところのアミノ/酸であり、該アミノ/酸が単独の形態で存在するアミノ/酸をそれぞれ選定する工程、
- b) 工程a) で選定された該アミノ/酸から混合物を製造する工程、
- c) 工程b) で製造された該混合物のアミノ/酸をN-アシル化する工程、及び  
 場合に応じて、  
 d) 該N-アシル化アミノ/酸のフリーのカルボキシル官能基を塩にする工程を含むことを特徴とする方法、
2. 選定されたタンパク質の成分であり、及び該タンパク質中の含有量が、該タンパク質中に存在するアミノ/酸の全量量に対して1重量%以上であるところのアミノ/酸をそれぞれ選定することを特徴とする請求項1記載の方法、
3. 選定されたタンパク質の成分であり、及び該タンパク質中の含有量が、該タンパク質中に存在するアミノ/酸の全量量に対して2重量%以上であるところのアミノ/酸をそれぞれ選定することを特徴とする請求項2記載の方法、
4. 工程b) で製造された混合物中に含有される所のアミノ/酸の含有量が、50重量%の許容範囲内で、好ましくは10重量%の許容範囲内で、製造されたタンパク質中のその含有量に相当する請求項1ないし3のいずれか1項記載の方法

法、

5. 製造されたタンパク質が、動物、植物又は微生物由来のタンパク質であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項記載の方法、
6. 製造されたタンパク質が、鶏、オリーブ、ヒマワリ又は豚のタンパク質であることを特徴とする請求項5記載の方法、
7. 工程c) において、該混合物のアミノ/酸のそれぞれが、R-CO-R基（式中、Rは1個ないし3個の炭素原子、好ましくは7個ないし17個の炭素原子を含むし、直鎖又は分岐した鎖の、飽和又は不飽和の脂肪族残基を含む）によりN-アシル化されることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項記載の方法、

(4)

特表平9-500612

個の炭素原子、好ましくは7個ないし17個の炭素原子を含むし、直鎖又は分岐した鎖の、飽和又は不飽和の脂肪族残基を含む）を含むことを特徴とする請求項10ないし15のいずれか1項記載の混合物、

17. 請求項1ないし9のいずれか1項の方法に従い製造されるように適合した請求項10ないし16のいずれか1項記載の混合物、
18. 化粧品、衛生用品又は医薬品組成物を製造するための、請求項10ないし17のいずれか1項記載の混合物又は請求項1ないし9のいずれか1項記載の方法により直接得られた混合物の使用、
19. 請求項10ないし17のいずれか1項の混合物又は請求項1ないし9のいずれか1項の方法により直接得られた混合物の、界面活性剤としての使用、

法、

8. 該アミノ/酸の該カルボキシル基が、  
 a) アルギニン、リジン、モロホリン、コリン、オルニチン、ヒスチジン、メー、ロー、又はトリエタノールアミンのような有機塩基及び  
 b) アンモニウム、又はナトリウム、カリウム、亜鉛、カルシウム、アルミニウム及びマンガン等の酸化剤、カチオン等若しくは水酸化剤、又はアンモニウム錯塩後のような錯物塩法からなる群から選ばれた塩基により塩にされることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項記載の方法、
9. 工程b)、c) 及びd) が、水性媒体中で行われることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項記載の方法、
10. カルボキシル官能基がフリー又は塩に置かれているとこ

ろのN-アシル化アミノ/酸の混合物であって、該N-アシル化αアミノ/酸の性質が、選定されたタンパク質の成分であり、及び該タンパク質中の含有量が0.01重量%以上であるところのアミノ/酸の性質と異なり、該混合物がN-アシル化αアミノ/酸の混合物を實質的に含まない混合物、

11. 該タンパク質中の該αアミノ/酸それぞれの含有量が1重量%以上であることを特徴とする請求項10記載の混合物、
12. 該タンパク質中の該αアミノ/酸それぞれの含有量が2重量%以上であることを特徴とする請求項10又は11記載の混合物、
13. 該混合物中に含有される所々のN-アシル化αアミノ/酸の含有量が、50%、好ましくは10%の範囲内で、該タンパク質中の同じαアミノ/酸の含有量に正比例することを特徴とする請求項10ないし12のいずれか1項記載の混合物、
14. 製造されたタンパク質が、動物、植物又は微生物由来のタンパク質であることを特徴とする請求項10ないし13のいずれか1項記載の混合物、
15. 該タンパク質が、鶏、オリーブ、ヒマワリ又は豚のタンパク質であることを特徴とする請求項14記載の混合物、
16. 該N-アシル化αアミノ/酸が、R-CO-R基（式中、Rは1個ないし32

(5)

特表平9-500612

## 【発明の詳細な説明】

## N-アシル化アミノ/酸混合物の製造方法

本発明は、N-アシル化アミノ/酸 (N-acylated aminoacid) の混合物、認められた官能特性を有する高純度のN-アシル化アミノ/酸混合物の単離された製造方法、さらにはこれら混合物の使用に関する。

N-アシル化アミノ/酸混合物の製造は、通常、加水分解後、アミノ/酸混合物が得られるところのタンパク質から行われる。これらアミノ/酸の混合物は、次いで、アシル化剤よりN-アシル化され、次いで、場合に応じてN-アシル化アミノ/酸のカルボキシル官能基が塩にされる (saltified)。そのような方法は、例えば、特出願第 92/52131号に記載されている。

これらタンパク質の加水分解は、塩酸のような強酸により行われ、最終的に塩基により中和される。しかしながら、工業的スケールでは、短縮されたタンパク質を構成するαアミノ/酸が、全て単独の形態で得られようという条件下で加水分解が行われる。加水分解から得られる混合物中には、オリゴペプチドの形態のアミノ/酸の混合物やペプチドの形態のアミノ/酸の混合物さえもかなり大量に同収される。そのような混合物中のN-アシル化アミノ/酸の平均純度は、単独の形態のN-アシル化アミノ/酸の純度が1に到達するとなると、1.3ないし2に達する。

高純度のタンパク質の完全な加水分解を行うためには大量の強酸が必要とされ、そのプロセスの莫大のコストに起因しがたい上、さらには環境に汚染する問題を引き起す。また、その実施のために高い酸性条件が要求されるため、完全な加水分解により、一方では、例えばプロリン、ヒスチジン、トリプトファン又はセリンのような、タンパク質の構成要素である、ある個々のアミノ/酸が分解され、他方では、N-アシル化アミノ/酸が、ある個々のそれの誘導体へ転換し得る。後者の例には、アスパラギン酸に転換されるアスパラギン、又はグルタミン酸に転換されるグルタミンの場合がある。

従って、従来の加水分解方法は、N-アシル化アミノ/酸混合物を實質的に含まない単独の形態のN-アシル化アミノ/酸の混合物、又は全くの主なN-アシル化

アミノ酸を含有しないか、若しくは、脂肪族アミノ酸は質的観点から、少なくとも全てではない主なN-アシル化アミノ酸を含有しないN-アシル化アミノ酸の混合物を導き出すように思える。

さらに、タンパク質を非常にわずかな含有する有機体中では多数のタンパク質が存在する。

従って、わずかな量のタンパク質のみを抽出できるように、しばしば従って費用の少ない方法を用いて、これら大量の有機体を用いることが必要である。

従って、N-アシル化アミノ酸混合物の製造の観点から、このタイプの高価で希少な入手できないというタンパク質の工業的スケールで用いられないことが理解される。

これは、今まで、カゼイン、ケラチン、コラーゲン、ダイ

ズ又はコムギタンパク質のような、そのアミノ酸が、容易に入手できかつコストの低いタンパク質の加水分解から得られるところのN-アシル化アミノ酸の混合物が用いられてきた理由でもある。

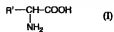
従って、多くの他のタンパク質源、N-アシル化された混合物が多くの分野のいくつかの適用において有用性を有し又は有用性を有するものに適合しているにも関わらず、そのような混合物の合成のために工業的に用いられることが決してできなかった。

さらに、ある種のタンパク質の加水分解物から合成されたN-アシル化アミノ酸混合物は、化粧品及び衛生用品のようなある種の分野における使用への適性を低下させる官能特性を有し得ることが知られている。すなわち、そのような混合物は、しばしば非常に著しいにおい又は色を有し得る。また、これらの分野において、不快感においをもよおす、及び/又はしばしば、ほとんど無色か、無色の化合物でさえ用いることが要求される。

従って、本発明の第1の目的は、上述の欠点を回避することを目指すN-アシル化アミノ酸混合物の合成方法にある。より具体的に、本発明の方法は、全ての、又はほとんどの場合は、ある特定のN-アシル化アミノ酸の成分であるところの主なアミノ酸に対応するアミノ酸を含むることであるN-アシル化アミノ酸

原料の形態の選定されたアミノ酸は、一般に商業的に入手可能である。それらは、化学的若しくは酵素学的合成により、又は発酵により、通常の方法で合成することができ、それらは、タンパク質又はペプチドの加水分解から得られるアミノ酸及びオリゴペプチドの混合物からの分離による既知の方法で得ることもできる。

本発明の範囲 (franchise) において用い得るアミノ酸は、本質的に、以下の一般式 (1) :



(式中、R' はαアミノ酸の残基である。) に通常対応するαアミノ酸である。そのような化合物は、有機化学のIUPAC命名法、A、B、C、D、E及びH、1979年版、J. Klumpp及びS. P. Klesneyにより出版・準備された、193及び194頁に記載されている。

これらの化合物のうち、より具体的には、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、システイン、シスチン、フェニルアラニン、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、ロイシン、イソロイシン、リジン、メチオニン、セリン、スレオニン、トロプファン、バリン、ヒドロキシバリン、チロシン、アスパラギン酸及びグルタミンを用いることができる。

タンパク質を構成し、かつ式 (1) の範囲内にない他のαアミノ酸又はそれらの誘導体を用いることができる。この範囲には、プロリン及びヒドロキシプロリンを用いることができる。選定されたアミノ酸は、一般にL形式又はD形式で存在する。

選定されたアミノ酸は、より具体的には、あるタンパク質中の含有量が、そのタンパク質中に存在するアミノ酸の総重量に対して1重量%以上であるところの、又は2重量%以上であるところの選定されたタンパク質の成分であるαアミノ酸からなる。

例をあげると、以下に示す表1は、各種原料の量論的タンパク質のαアミノ酸

混合物を得ることを許容する。そのような混合物は、その総含量が1より大きいN-アシル化アミノ酸を実質的に含まない。

そのようなN-アシル化アミノ酸混合物は、本発明の目的を達成する。

これら混合物のこれらアミノ酸は、本発明の混合物のコスト自体に影響されることなく、高コストのタンパク質の成分であり、工業的スケールでは提供が困難なところのアミノ酸に対応 (correspond) する。

本発明の第3の目的は、これらN-アシル化アミノ酸混合物の化粧品、衛生用品及び医薬品、さらには非腐蝕性洗剤分野における使用にある。

本発明は、そのカルボキシル官能基がフリー又は置換されたN-アシル化アミノ酸2つの混合物の製造方法にある。本発明の方法は、以下の

a) 選定されたタンパク質の成分であるところのアミノ酸をそれぞれ選定する工程であって、該アミノ酸の単体の形態であり、

b) 工程a) で選定されたこれらアミノ酸の混合物を形成する工程、

c) 工程b) で形成された混合物の該アミノ酸をN-アシル化する工程、及び場合に応じて、

d) 該N-アシル化アミノ酸のフリーのカルボキシル官能基を塩にする工程を含むことを特徴とする。

工程b)、c) 及びd) は、通常、連続的に行われる。工程a) の過程において、入手することが所望なところのN-アシル化アミノ酸の最終混合物に於て変化する選定

れたアミノ酸がある。本発明の構成において、該選定されたアミノ酸が、例えば工程b) に於いて混合される前に、実質的に単体の形態で存在することが望ましい。実質的に単体の形態とは、置換あるいは、フリーの生成物の形態であり、混合された状態ではないことである。

別の方法で述べると、工程a) で選定されたアミノ酸は、それらの総含量が1より大きいところのオリゴペプチド、ペプチド又はタンパク質のようなアミノ酸混合物の形態で存在してはならない。

の組成 (重量%) のタイプを示す。この表に示されるように、総タンパク質は、17個のアミノ酸から構成される。本発明によれば、17個のアミノ酸の中からこのタンパク質における含有量が1重量%以上であるアミノ酸、すなわち11個のアミノ酸、又はその含有量が2重量%以上であるアミノ酸、すなわち7個のアミノ酸を選定することが可能である。

それから選定されるべきアミノ酸の性質を決定することが

できるところのタンパク質は、動物、植物又は微生物由来のものであり得る。そのようなタンパク質は、表1に示されている。それらが好適であるため及び/又はそれらが希少であるために従来入手が困難なタンパク質は、本発明の範囲内で好ましく選定される。

そのようなタンパク質は、例えば、絹、オリブ、ヒマワリ、スピルリネス (spirulina) のような単純又は複雑なものである。従って、本発明の方法は、そのようなタンパク質を、最少のコストで再構成することを許容する。

選定されたアミノ酸から混合物が形成される方法は、通常 (trial) ではない。通常、それぞれのアミノ酸は、容器内に含有された溶液中、一般に水の中に、保持しながら導入される。アミノ酸の導入順序は重要ではない。

それぞれのアミノ酸の重量比は、所望のように定めることができるが、好ましくは50%の許容範囲 (margin) 内、より好ましくは10%の許容範囲内で選定されたタンパク質中の同じアミノ酸の含有量を付与する。

例えば、絹タンパク質の成分であるアミノ酸が選定されたとき、混合物を形成するアミノ酸のそれぞれの含有量は、それが絹タンパク質の成分である場合、同じアミノ酸の含有量の50%以内、又は10%以内である。従って、絹タンパク質100g当たり34.65gの含有するグリシンの場合、混合物中のこのアミノ酸の含有量は、混合物中のアミノ酸100g当たり34.65-(0.5×34.65) ないし34.65+(0.5×34.65)、すなわち17.325gから

ないし51.975gにたり得る。

そうにして製造された $\alpha$ アミノ/糖の混合物を流動化するために、ケン、アセト又はエタノール若しくは好ましくはイソプロパノールのような低分子量アルコール等有機溶媒をその中に混入することができる。除溶含有量は、製造される除溶に対して5ないし30重量%にすることができる。この後、混合物の $\alpha$ アミノ/糖のそれぞれが、式 $R-CO-O$ （式中、 $R$ は $C_1-C_{11}$ 、好ましくは $C_1-C_6$ 、の飽和又は不飽和の、直鎖又は分岐した鎖の脂肪族残基を意味する）の基のようなアシル基により $N$ -アシル化されるように、 $\alpha$ アミノ/糖のアシル化をいずれも既述の方法で行うことができる。より好ましくは、 $R-CO-O$ は、オクタノイル、ウンデシレニル、ラウロイル、ココイル (cocoyl)、パルミトイル、ステアロイル、又はオレオイル基を表すことができる。

アシル化反応その自体は、混合物を塩基性 $pH$ 、例えば8ないし12の $pH$ にした後、既知のアシル化剤により行うことができる。

アシル化剤は、具体的には、式 $RCOOH$ の酸化されたカルボン酸誘導体（式中 $R$ は上記の定義の通り）であり得る。このタイプの酸誘導体は、これらの酸の特定の塩水又は酸の塩化物若しくは臭化剤のような他のアロゲン化合物であり得る。

通常、反応媒質中に存在するアミノ/糖1モルに対し、0.8ないし1モルのアシル化剤を用いる。アシル化反応は、大気圧下及び/または100°C、好ましくは20°Cでない60°Cの温度で行うことができる。アシル化反応中、反応媒質は

攪拌し続けられ、好ましくは適度な $pH$ が維持される。

アシル化反応の終りに、得られた反応媒質の $pH$ は、塩酸のような酸により3より低い値に下げることができる。その後、 $N$ -アシル化 $\alpha$ アミノ/糖の混合物は、逆溶又はデカンテーションのような通常の方法により質から分離することができる。

所望の場合は、アシル化反応から得られる $N$ -アシル化 $\alpha$ アミノ/糖のフリーのカルボン酸官能基を保護により加えることができる。

そのような保護は、以下の

- a) アルバニン、リジン、ホモリシン、コリン、オルニチン、ヒスチジン、モ

$R$ は上記の通り）のアシル基であり得る。 $N$ -アシル化 $\alpha$ アミノ/糖のフリーのカルボキシル官能基は、上述したような有機塩基又は塩酸塩の対イオンにより塩にすることができる。

本発明の混合物は、上述の方法に従って分離することができる。

他の特徴によれば、本発明は、クリーム、ミルク、泡、アエロゾル、ゲル、スティック、オイル、エマルジョン、石鹸、水性又は油アロアルコールローション、シャンプー、歯磨、食器洗い又は洗剤用洗剤組成物のような化粧品、衛生用品又は洗剤組成物の製造のための、上述の $N$ -アシル化 $\alpha$ アミノ/糖混合物の使用に関する。

混合物は、特に、 $N$ -アシル化 $\alpha$ アミノ/糖がソープ又はカリウム化合物のような洗剤塩基又はトリエタノールアミンのような有機塩基により塩にされる場合、界面活性剤としても用いることができる。

以下の例は、本発明を説明することをその目的とする。

例

パルミトイル基により $N$ -アシル化された、再構成された脂肪の主 $\alpha$ アミノ/糖の混合物。

最終タンパク質中、含有量が2重量%以上を有して存在する $N$ -アシル化 $\alpha$ アミノ/糖の2未満を、以下のアミノ/糖：

グリシン	12.76R
アラニン	10.69R
セリン	5.99R
アミノバギン酸	2.80R
グルタミン酸	2.35R
スレオニン	0.95R
バリン	0.94R

63.0重量%のソープ46.5Rにより $pH$ 10.5に調整した水364.4cm<sup>3</sup>の中に添加することにより調製する。

ノー、ジエトリエタノールアミンのような有機塩基及び

b) アンモニウム又はナトリウム、カリウム、亜鉛、カルシウム、アルミニウム及びマンガン等のキレート、酸化剤若しくは水酸化剤、又はアンモニウム性塩酸のような有機塩基からなる酸から選定することができる。

本発明の他の目的は、そのカルボキシル官能基がフリーであるか又は塩にされた $N$ -アシル化 $\alpha$ アミノ/糖の混合物であって、該 $N$ -アシル化 $\alpha$ アミノ/糖が、その性質が、ある選定されたタンパク質を構成する $\alpha$ アミノ/糖の性質と同一で、かつ該タンパク質中のその含有量が0.01重量%以上であるところの $\alpha$ アミノ/糖から構成され、該混合物が $N$ -アシル化 $\alpha$ アミノ/糖の混合物を薬理的に含まない混合物である。

該 $N$ -アシル化 $\alpha$ アミノ/糖は、該 $N$ -アシル化 $\alpha$ アミノ/糖を

構成するところの $\alpha$ アミノ/糖の性質が、ある選定されたタンパク質を構成するところの $\alpha$ アミノ/糖の性質と同一であり、かつ該タンパク質中の含有量が1重量%以上、さらには2重量%以上であるところの $\alpha$ アミノ/糖であるようにすることもできる。上記含有量は、タンパク質を構成するアミノ/糖の全重量に対して表される。

混合物中に含まれる所々の $N$ -アシル化 $\alpha$ アミノ/糖の含有量は、タンパク質中の同じ $\alpha$ アミノ/糖の含有量と50%の許容範囲内で、好ましくは10%の許容範囲内で正比例する。

そのような混合物により、現在まで不完全な形態、すなわち $\alpha$ アミノ/糖の混合物又は $N$ -アシル化 $\alpha$ アミノ/糖の混合物の形態で、上述の上述のようなそれらの糖基に転換されたある種の $\alpha$ アミノ/糖を伴ってしか得ることができなかったところのタンパク質の $N$ -アシル化 $\alpha$ アミノ/糖を再構成することができる。さらに、これらの混合物は、それらを化粧品又は衛生用品における使用に適させる官能特性を有する。

そのようにして再構成することのできる $N$ -アシル化 $\alpha$ アミノ/糖混合物は、上述したような影響、特性又は微生物由来のタンパク質に対応することができる。

混合物の $N$ -アシル化 $\alpha$ アミノ/糖を構成しているアシル基は、式 $R-CO-O$ （

このようにして得られた混合物に、イソプロピルアルコール30Rを添加し、次いで酸化パルミトイル10.4.5R及び3.0重量%のソープ5.3.5Rを同時に加えて攪拌しながら、40ないし50°Cの温度で攪拌する。

次いで、反応混合物を攪拌しながら60°Cに1時間攪拌、次いで、37重量%塩酸5.2.7Rを添加し、攪拌しながら反応混合物を室温まで冷却する。次いで、得られたサスペンションを濾過し、洗淨水若しくはpH値が中性になるまで濾過ケーキ (filter cake) を洗淨し、次いで、減圧下 (体積経50mm) に40°Cで乾燥する。

このようにして、ほとんど白色で、その濃度デグロスが160である粉末の形態の $N$ -パルミトイル化された脂肪の主 $\alpha$ アミノ/糖の混合物を得る。

一、

[illegible]

症 1 (陽性)

[illegible]

〔手続補正書〕特許法第184条の8

【提出日】1995年4月11日

【修正内容】

そのようなN-アシル化アミノ酸混合物は、本発明の他の目的を構成する。

これら混合物のこれらアミノ酸は、本発明の混合物のコスト自体が影響されることなく、高コストのタンパク質の成分であり、工業的スケールでは提供が困難なところのアミノ酸に対応し得る。

本発明の第3の目的は、これらN-アシル化アミノ酸混合物の化粧品、薬生用品及び染料剤、さらには界面活性剤の分野における使用にある。

本発明は、そのカルボキシル官能基がフリー又は塩にされたN-アシル化アミノ酸の混合物の製造方法にある。本発明の方法は、以下の

a) 測定されたタンパク質の成分であるところのアミノ酸をそれぞれ測定する工程であって、該アミノ酸が単環の形態であり、

b) 工程 a) で測定されたこれらアミノ酸の混合物を形成する工程.

c) 工程b) で形成された核混合物の核アミノ酸をN-アシル化する工程、及び場合に応じて、

d) 該N-アシル化アミノ酸のフリーのカルボキシル官能基を塩にする工程を含むことを特徴とする。

工程 b)、c) 及び d) は、通常、水性媒質中で行われる。工程 a) の過程において、入手することを希望するところの N-アシル化アミノ酸の最終混合物に依りて変化する適定さ

## 請求の範囲

1. カルボキシル官能基がフリー又は塩にされたN-アシル化アミノ酸の配合物の製造方法であって、以下の工程：

α) 選定されたタンパク質の成分であるところのアミノ酸であり、該アミノ酸が単独の形態で存在するアミノ酸をそれぞれ選定する工程、

b) 工程 a) で選定された熱アミノ酸から混合物を製造する工程

c) 工程b) で製造された該混合物のアミノ酸をN-アシル化する工程、及び

場合に応じて、

d) 賦N-アシル化アミノ酸のフリーのカルボキシル官能基を塩にする工程を含むことを特徴とする方法。

2. 測定されたタンパク質の成分であり、及び該タンパク質中の含有量が、該タンパク質中に存在するアミノ酸の全重量に対して1重量%以上であるところのアミノ酸をそれぞれ測定することと特徴とする請求項1記載の方法。

3. 選定されたタンパク質の成分であり、及び該タンパク質中の含有量が、該タンパク質中に存在するアミノ酸の全重量に対して2重量%以上であるところのアミノ酸をそれぞれ選定することを特徴とする発明（特許請求の範囲）記載の方法。

4. 工程 b) で製造された混合物中に含有される所与のアミノ酸の含有量が、50重量%の許容範囲内、好ましくは10重量%の許容範囲内、該選定されたタンパク質中のその含有量に相当する数値項1ないし3のいずれか1項記載の

法

5. 試選定されたタンパク質が、動物、植物又は微生物由来のタンパク質であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項記載の方法。

6. 該選定されたタンパク質が、絹、オリーブ、ヒマワリ又は雑のタンパク質であることを特徴とする請求項5記載の方法。

7. 工程c)において、該重合体のアミノ酸のそれぞれが、R-CO-基（式中、Rは1個ないし3個の炭素原子、好ましくは7個ないし17個の炭素原子を包含し、直鎖又は分岐した鎖の、飽和又は不飽和の脂肪族基をさす）によりN-アール化されることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項記載の方法。

8. 該アミノ酸の窒カルボキシル基が、

a) アルギニン、リジン、モルホリン、コリン、オルニチン、ヒスチジン、モノー、ジー、又はトリエタノールアミンのような有機塩基及び

b) アンモニア、又はナトリウム、カリウム、亜鉛、カルシウム、アルミニウム及びマンガンの酸化物、カーボネート若しくは水酸化物、又はアンモニア系塩基のような無機塩基からなる群から選ばれる塩基により塩にされることを特徴とする。

値とする請求項1ないし7のいずれか1項記載の方法。

9. 工程り)、c)及びd)が、水性媒質中で行われることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項記載の方法。

10. カルボキシル官能基がフリー又は塩にされているとこ

ろのN-アシル化αアミノ酸の混合物であって、該N-アシル化αアミノ酸の性質が、選定されたタンパク質の成分であり、及び該タンパク質中の含有量が0.01重量%以上であるところのαアミノ酸のそれぞれの性質と同一であり、該混合物がN-アシル化αアミノ酸の混合物を実質的に含まない混合物。

11. 該タンパク質中の該αアミノ酸それぞれの含有量が1重量%以上であることを特徴とする請求項10記載の混合物。

12. 該タンパク質中の該αアミノ酸それぞれの含有量が2重量%以上であることを特徴とする請求項10又は11記載の混合物。

13. 該混合物中に含有される所々のN-アシル化αアミノ酸の含有量が、50%、好ましくは10%の範囲内で、該タンパク質中の同βアミノ酸の含有重量に正比例することを特徴とする請求項10ないし12のいずれか1項記載の混合物。

14. 該選定されたタンパク質が、動物、植物又は微生物由来のタンパク質であることを特徴とする請求項10ないし13のいずれか1項記載の混合物。

15. 該タンパク質が、卵、オリーブ、ヒマワリ又は綿のタンパク質であることを特徴とする請求項14記載の混合物。

16. 該N-アシル化αアミノ酸が、R-CO基(式中、Rは1個ないし32個の炭素原子、好ましくは7個ないし17個の炭素原子を包含し、直鎖又は分岐した鎖の、飽和又は不飽和の脂肪族残基を求む)を包含することを特徴とする

請求項10ないし15のいずれか1項記載の混合物。

17. 請求項1ないし9のいずれか1項の方法に従い製造されるように適合した請求項10ないし16のいずれか1項記載の混合物。

18. 化粧品、衛生用品又は抗汚染剤を製造するための、請求項10ないし1

7のいずれか1項の方法に従い製造された混合物又は請求項1ないし9のいずれか1項記載の方法により直接得られた混合物の使用。

19. 請求項10ないし17のいずれか1項の混合物又は請求項1ないし9のいずれか1項の方法により直接得られた混合物の、非選択性剤としての使用。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/FR 94/00592
1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C07C231/47 C07C231/02 A61K7/48 A61K7/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
2. FIELD(S) SEARCHED IPC 5 C07C A61K		
Documents examined other than abstracts, documents in the claims that such documents are indicated in the table marked		
Documents that have been examined during the international search phase of the patent, and, where practical, search term used:		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Claims of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 503 144 (MORELLE) 8 October 1982 see claims; examples 8-10	1,12,22
X	FR,A,2 254 554 (AJINOMOTO CO.) 11 July 1975 see page 4, line 10 - line 17; claims; examples 16,19	1,12,22
X	FR,A,2 035 751 (MORELLE) 24 December 1970 see page 1, line 1 - line 13; claims	1,12,22
X	EP,A,0 308 278 (LES ETABLISSEMENTS GIVAUDAN LIVAROTTE ET CIE) 22 March 1989 see column 2, line 30 - column 3, line 29; claims	1,12,22
X	FR,A,1 518 665 (MORELLE) see claims; examples	1,12,22
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the introduction of the C. * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be a particular document "B" earlier document but published on or after the international filing date "C" documents which may have priority or priority claims or which are cited to establish the priority date of another document or other special interest (e.g. documents of scientific interest) "D" documents relating to the international filing date but not later than the priority date claimed "E" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. "F" later documents published after the international filing date or priority date and not in relation with the application but cited in connection with prior art relevant to the invention "G" documents of particular interest; the document contains material for examination and/or claims the inventor's right to be considered in priority or priority claims "H" documents of particular interest; the document contains material for examination and/or claims the inventor's right to be considered in priority or priority claims "I" documents of particular interest; the document contains material for examination and/or claims the inventor's right to be considered in priority or priority claims "J" documents of particular interest; the document contains material for examination and/or claims the inventor's right to be considered in priority or priority claims "K" documents of particular interest; the document contains material for examination and/or claims the inventor's right to be considered in priority or priority claims
Date of the actual completion of the international search 25 July 1994		Date of making of the international search report 29.07.94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 1360, 6000 Luxembourg 1 L-1360 Luxembourg Tel. (+352) 460 4000, Telex 4111, Fax (+352) 460 4000		Authorized official Fauvels, G

Form PCT/ISA/210 (June 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Pub. No. and Application No. PCT/FR 94/00582
Documents considered to be relevant		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of its relevant passage	Relevant or partly relevant
X	MO.A. 92 21318 (GIVAUDAN-LAVIROTTE) 10 December 1992 cited in the application see claims; examples 1, 2	1, 12, 22

Form PCT/ISearch (continued) of Form PCT/ISearch (July 1992)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/FR 94/00582

Patent document that is cited in the report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2503144	08-10-82	DE-A, C 3212448 GB-A, B 2297256 US-A- 4859653	11-11-82 03-11-82 22-08-89
FR-A-2254554	11-07-75	JP -C- 865556 JP-A- 50088002 JP-B- 51041602 GB-A- 1483500 US-A- 3985722	23-06-77 15-07-75 11-11-76 17-06-77 12-10-76
FR-A-2035751	24-12-70	NONE	
EP-A-0308278	22-01-89	FR-A- 2619711 DE-A- 3867575 JP-A- 1331107	03-03-89 20-02-92 24-05-89
FR-A-1518665		SE-A- 704183 DE-A, B, C 1665488 GB-A- 1153408 NL-C- 132126 ML-A- 671780 US-A- 3904754 US-A- 3786576	01-02-68 16-03-72 29-05-60 16-04-68 09-09-75 15-01-74
WD-A-9221318	10-12-92	FR-A- 2676922 CA-A- 2110583 EP-A- 0588501	04-12-92 10-12-92 10-03-94

From PCT/FR94/00582 patent family member (page 1/10)